Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.

Über Dimethylpenthianon und Dimethyl-1-thiopyrone.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde bei der Philosophischen Fakultät der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau

vorgelegt von

Carl Martius.

Promotion: 24. Februar 1932.

Breslau 1932

Buchdruckerei OTTO MUSIL, Königszelt.

Referent: Prof. Dr. Fritz Arndt.
Correferent: Prof. Dr. Heinrich Biltz.

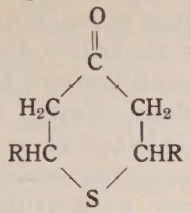
Examen rigorosum: 23. VII. 1930.

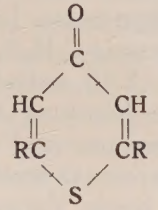
Gedruckt mit Genehmigung der hohen Philosophischen Fakultät
der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität Breslau.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

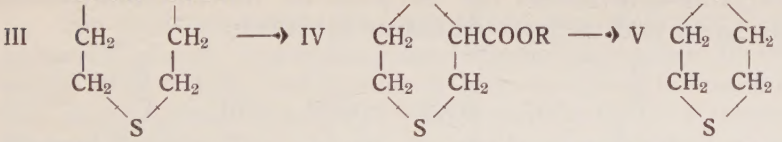
Theoretischer Teil.

Die Kenntnis der bisher nur wenig untersuchten Thiopyrone und Penthianone, von denen man lange als einzige nicht kondensierte Körper dieser Reihen die 1904 von H. Apitsch[1]) dargestellten 1-Thiopyron-2,6-dithiole (II R = SH) kannte, ist in letzter Zeit durch die Arbeiten von F. Arndt und seinen Mitarbeitern wesentlich gefördert worden. Zunächst war die Darstellung des 2,6 Diphenylpenthianons (I R = C_6H_5) gelungen[2]). Dieses war durch Einlagerung von Schwefelwasserstoff in Dibenzalaceton erhalten worden. Durch die Dehydrierung mit Phosphorpentachlorid wurde daraus das 2,6-Diphenyl-1-thiopyron (II R = C_6H_5) gewonnen.

I 

II 

Gleichzeitig wurde versucht, das einfache Penthianon aus Thiodipropionsäure zu gewinnen und zwar durch Brenzdestillation ihres Ba-Salzes. Diese Versuche hatten aber keinen Erfolg und wurden zunächst aufgegeben. In der Zwischenzeit gelangte Bennet[3]) zum Ziel, der den Thiodipropionsäureester der inneren Claisen-Kondensation unterwarf. (Formeln III bis V). Als die Versuche in Breslau wieder aufgenommen wurden, gelang es das Penthianon mit Phosphorpentachlorid zum einfachen 1-Thiopyron (II R = H) zu dehydrieren.



Das am meisten studierte und bekannteste der γ-Pyrone ist das 2,6-Dimethyl-pyron, bei welchem die charakteristischen

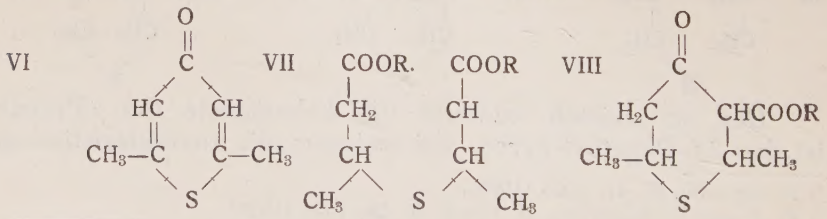
[1]) H. Apitsch, B. **41**, 4028 (1908).
[2]) F. Arndt, P. Nachtwey, J. Pusch, B. **58**, 1633 (1925).
[3]) G. Bennet und L. Scorah, Journ. Chem. Soc. **1927**, I. 194.

Pyroneigenschaften — Basizität und Betainnatur — am stärksten hervortreten. Die Arbeiten über 1-Thiopyrone hatten den Zweck, durch Ersatz des Sauerstoffs durch Schwefel die Rolle des Heteroatoms in den γ-Pyronen zu studieren, da sich der Schwefel in ihnen verändern, vor allem oxydieren läßt. Es war daher von Interesse, auch das dementsprechende Thiopyron, das 2,6 Dimethyl-thiopyron (VI) kennen zu lernen und den Einfluß, den die negativen Methyle bei diesem auf das Verhalten des Moleküls ausüben. Dieses darzustellen sollte das Ziel der vorliegenden Untersuchung sein.

Schon Nachtwey, (Diss. Breslau 1924) hatte versucht, Dimethyl-thiopyron durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Dehydracetsäure und auf Diacetylaceton darzustellen. Er hat im ersten Falle statt der erhofften Thiodehydracetsäure einen amorphen roten Lack, im zweiten einen Körper von der Zusammensetzung $C_7H_8S_3$ erhalten, der als Trithio-diacetylacetoncyclodisulfid (XXI) aufgefaßt wurde, und weitere Untersuchungen in dieser Richtung dann aufgegeben. Ferner ist ein noch früher unternommener Versuch Scheiblers[1]) zu erwähnen, der von β-Thiodicrotonsäureester zum Dimethylthiopyron zu gelangen hoffte. Auf beide Versuche wird noch zurückzukommen sein.

Durch die Synthese des einfachen Penthianons nach der wohl allgemeinerer Anwendung fähigen Methode von Bennet und die vielfache Bewährung der Dehydrierung mit Phosphorpentachlorid schien nunmehr ein aussichtsreicher Weg zur Darstellung des Dimethylthiopyrons gewiesen. Allein bereits bei der Übertragung des Kondensationsverfahrens auf den Buttersäureester stellten sich Schwierigkeiten heraus.

Der β-Thiodibuttersäure-diaethylester (VII R = C_2H_5) war nach der verbesserten Vorschrift von Nadji Bekir (Diss. Breslau 1929) durch Umsetzen des billig herzustellenden β-Chlorbuttersäure-aethylesters mit alkoholischer Natriumsulfid-Lösung zwar leicht und in guter Ausbeute erhältlich.



[1]) H. Scheibler, B. 48, 1445 (1915).

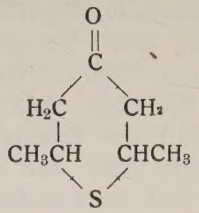
Bei der Claisen-Kondensation mit Natriumamid wurde jedoch der größte Teil des Thioesters unter Herausspaltung von Schwefelwasserstoff zerstört, wie der beim Ansäuern des mit Eis zersetzten Kondensationsgemisches auftretende, starke Schwefelwasserstoff-Geruch zur Genüge bewies. Es konnten denn auch nur etwa 5—10% Dimethylpenthianon-carbonsäureester (VIII R = C_2H_5) erhalten werden, neben Crotonester, α-Äthyliden-β-methyl-glutarsäureester und höher polymeren Produkten, sowie einem schwefelfreien, stickstoffhaltigen Stoff, der nicht näher untersucht wurde. Änderung der Versuchsbedingungen, Anwendung von Natriumalkoholat oder Natriummetall vermochten hieran nichts zu ändern. Als aber statt des Aethylesters der Dimethylester (VII R = CH_3) der Kondensation mit Natriumamid unterworfen wurde, zeigte sich, daß bei diesem die Schwefelwasserstoff-Abspaltung fast ganz unterblieb. Dementsprechend war die Ausbeute viel höher, sie konnte schließlich bis auf 60% d. Th. gesteigert werden, und, da der „cyclische Methylester" (VIII R = CH_3) sich aus der Natriumverbindung beim Ansäuern nicht in der meist öligen Enolform, sondern sofort in der gut kristallisierenden Ketoform abscheidet, war auch die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches sehr viel leichter.

Der eigenartige Einfluß, den die Estergruppen auf die Eigenschaften der β-ständigen Cl und S-Atome ausüben, zeigte sich schon bei der Darstellung der Chlorbuttersäureester in der verschiedenen Leichtigkeit, mit der sich HCl an die beiden Crotonester anlagert. Sättigt man eine Lösung von Crotonsäure in Äthylalkohol mit Chlorwasserstoffgas und läßt bei Zimmertemperatur 2 Tage stehen, so besteht der dann mit Wasser ausgefällte Ester größtenteils aus Chlorbuttersäureester, nimmt man statt des Aethylalkohols Methanol, erhält man bei gleicher Behandlung im wesentlichen Crotonester, der erst für sich mit HCl gesättigt, langsam in Chlorbuttersäureester übergeht.

Die Hoffnung, auch die Darstellung des einfachen Penthianons (V) durch Anwendung des Thiodipropionsäure-dimethylesters (III R = CH_3) verbessern zu können, schlug indessen fehl. Bei diesem schied sich nämlich auch der cyclische Methylester (Formel IV R = CH_3) ölig ab; er wurde überdies nur in einer Ausbeute von 30 % erhalten (gegenüber 45% bei Verwendung des Äthylesters), während als Nebenprodukt größere Mengen eines festen, amorphen, anscheinend hoch polymeren, stickstoff- und schwefelhaltigen Körpers auftraten.

Auch die Ketonspaltung des cyclischen Esters (VIII) machte zunächst Schwierigkeiten. Während der Carbonsäureester des einfachen Penthianons durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure leicht gespalten wird, wurden die cyclischen Dimethylpenthianon-carbonsäureester hierdurch kaum angegriffen; längeres Kochen mit stärkerer Säure zerstörte fast alles. Besser gelang die Verseifung mit annähernd konzentrierter Salzsäure. Sie ergab das Dimethylpenthianon (IX) mit 50% Ausbeute.

IX



Als hervorragend geeignet erwies sich schließlich die Methode von Meerwein,[1]) nach welcher der zu spaltende Ester im Einschlußrohr mit Wasser erhitzt wird. Die Spaltung ist in $^3/_4$ Stunden beendet und verläuft quantitativ.

Es sind nun theoretisch beim Dimethyl-penthianon 2 stereoisomere Formen möglich, die sich voneinander durch die cis- oder trans-Stellung der CH_3-Gruppen in Bezug auf die Ebene des Ringes unterscheiden. Eine entsprechende räumliche Isomerie war beim 2,6-Diphenyl-penthianon (I R = C_6H_5) tatsächlich beobachtet worden, das in 2 Modifikationen mit verschiedenem Schmelzpunkt erhalten worden war[2]). Diese wurden als cis-trans-Isomere dadurch erwiesen, daß sie bei der Dehydrierung das gleiche Diphenyl-thiopyron (II R = C_6H_5) ergaben (bei dem die Phenyle in der Ringebene liegen) und es war weiterhin die Identifizierung der höherschmelzenden Form als cis-Form, der niedriger schmelzenden als trans-Form gelungen[3]).

Bei dem Dimethyl-pentianon-carbonsäureester (VIII) sind theoretisch sogar noch mehr als 2 Modifikationen denkbar, weil ja auch die Gruppe $COOCH_3$ zu jedem Methyl in cis- oder trans-Stellung stehen könnte. Dieses auf dem Carboxmethyl beruhende Stereoisomerieelement wird aber in praxi nicht hervortreten, da die Estergruppe über die Enolform in die jeweils stabilste Lage umklappen kann. Dagegen müßte sich natürlich

[1]) Meerwein A. 398, 242 (1913).
[2]) F. Arndt, P. Nachtwey, J. Pusch, B. 58, 1633 (1925).
[3]) F. Arndt, E. Schauder, B. 63, 313 (1930).

der Unterschied in der gegenseitigen Stellung der Methyle bei dem Ester VIII ebenso bemerkbar machen, wie bei dem Penthianon; d. h. von dem Ester VIII kann ein Auftreten in 2 stereoisomeren Formen erwartet werden.

In Wirklichkeit wurde jedoch der Ester stets nur in einer Form vom Schmp. 86° erhalten. Die 40% Substanz, die bei der Kondensation von VII nicht in VIII übergehen, enthalten nicht etwa das andere Isomere von VIII (näheres darüber siehe im Versuchsteil).

Umso überraschender ist es, daß das aus diesem einheitlichen Ester erhaltene Dimethylpenthianon in zwei isomeren Formen auftritt, von denen allerdings nur die eine in reinem Zustande isoliert werden konnte.

Als das durch Spaltung des Esters mit Salzsäure erhaltene, bei Zimmertemperatur ölige Penthianon stark abgekühlt wurde, erstarrte es größtenteils und es konnte durch Ausfrieren aus Ligroin in einen festen Anteil vom konstanten Schmelzpunkt 38,5° und in einen öligen Anteil, der erst bei —30 bis —40° erstarrte, zerlegt werden. Da beide gleiche Analysenzahlen und bei Behandlung mit Chlor dasselbe Chlorthiopyron (XVI) in gleicher Ausbeute ergaben, kann der Unterschied zwischen Kristallen und Öl nur auf cis-trans-Isomerie der Methyle beruhen.

Bei der Spaltung des Esters VIII mit Wasser zeigte sich, daß umsomehr festes Penthianon entsteht, bei je niedrigerer Temperatur die Spaltung vorgenommen wird. Bei 220° wurde ein öliges Penthianon erhalten, das beim Ausfrieren nur wenig von der festen Form abschied: bei 185° war der Gehalt an festem Penthianon erheblich größer; bei 170—175° wurde das fast reine feste Penthianon (Schmp. 38,5°) erhalten.

Der Unterschied in der Temperatur muß also einen Unterschied in der Konfiguration bewirken, und es ist wohl selbstverständlich, daß diese Änderung bei der höheren Temperatur erfolgt, m. a. W. in dem festen Penthianon ist die Stellung der Methyle noch die gleiche wie in dem einheitlichen Ester VIII. Die Konfigurationsänderung erfolgt nicht bei dem fertigen Penthianon, da das feste Penthianon, beim Erhitzen mit Wasser auf 220° sich nicht veränderte. Ebensowenig erfolgt sie bei dem cyclischen Ester vor der Spaltung, denn dieser wird durch Erhitzen für sich auch nicht verändert. Sie muß also während der Spaltung des Esters eintreten. Macht man den Analogieschluß auf die Diphenylpenthianone, wo die höher-

schmelzende Form die cis-Form ist, so wäre das feste Penthianon als cis-Form (d. h. als meso-Form), das flüssige Penthianon als trans-Form (d. h. als racemische Form) anzusprechen.

Aus der Tatsache, dass der cyclische Ester VIII immer nur in einer der möglichen Formen auftritt, lassen sich gewisse Schlüsse auf den Verlauf der Reaktion zwischen Chlorbuttersäureester und Natriumsulfid ziehen. An sich sollte man hierbei erwarten, daß beide Formen von VIII in annähernd gleicher Menge entstehen. Denn da der β-Chlorbuttersäureester als Racemat vorliegt, könnte einmal die d mit der d-Form und die l mit der l-Form reagieren, wobei ein racemischer Thioester VII und aus diesem durch Ringschluß der trans-Ester VIII entstände. Gleichzeitig könnte aber auch die d mit der l-Form des Chlorbuttersäureesters reagieren, und so die meso-Form des Thioesters VII entstehen, die beim Ringschluß die cis-Form von VIII geben würde. In der Tat erfolgt jedoch nur eine dieser Reaktionen, denn es entsteht nur eine Form von VIII.

Wenn man dieser wie oben die cis, also die meso-Konfiguration zuschreibt, könnte man hieraus folgern, daß bei der Reaktion $2CH_3CHClCH_2COOR + Na_2S = S[CH(CH_3)CH_2COOR]_2 + 2NaCl$ immer 1 Molekül Natriumsulfid mit einem Racem-Molekül Chlorbuttersäureester reagiert, bezw. daß der zunächst entstehende z. B. d-Mercapto-buttersäureester sich nur mit der l-Form des Chlorbuttersäureesters umsetzt und umgekehrt. Da aber bei Reaktionen, welche wie diese, aus einer Substitution am asymetrischen C-Atome bestehen, immer mit der Möglichkeit einer Walden'schen Umkehrung zu rechnen ist, sind diese Schlüsse so nicht zulässig. Es bleibt als sicher vielmehr nur die Tatsache bestehen, daß die Umsetzung zwischen den aktiven Komponenten selektiv erfolgt, so daß nur die eine Form und zwar wahrscheinlich die d.l, d. i. die meso-Form, gebildet wird. Es könnte noch der Einwand erhoben werden, daß der Thioester VII aus einem Gemisch der beiden Isomeren bestände, von denen nur die eine Form den Ring schlösse. Dem steht gegenüber, daß immerhin 60% cyclischer Ester VIII gewonnen werden, also sicher die eine Form im Überschuß entsteht. Ferner werden bei der Kondensation des Thiodipropionesters III, der nicht in stereoisomeren Formen auftreten kann, sogar nur 45% cyclischer Ester IV erhalten.

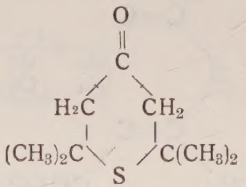
Leider ließ sich das ölige Penthianon nicht in reiner Form gewinnen. Das durch Ausfrieren von der Hauptmenge der festen

Form befreite „konzentrierte Öl" enthält immer noch von dieser und scheidet sich bei weiterer Abkühlung (—30 bis —40°) zusammen mit ihr in Kristallen von wechselndem Schmelzpunkt ab. Auch Destillation führte nicht zum Ziel, da das ölige Gemisch trotz Fraktionier-Aufsatz konstant überdestillierte (bei 97—98° unter 16 mm Druck; Kp. der festen Form 93—94°, 16 mm).

Es wurde deshalb noch versucht, eine Trennung über die Semicarbazone herbeizuführen. Sie gelang jedoch auch auf diesem Wege nicht. Denn das Gemisch der aus dem öligen Penthianon erhaltenen Semicarbazone war nicht zu trennen, wie ein Spaltungsversuch zeigte, bei welchem wiederum eine Mischung der beiden Formen erhalten wurde.

Schießlich möge noch der Geruch des Dimethylpenthianons erwähnt werden, nach dem dieses eine Mittelstellung zwischen dem einfachen Penthianon (V) und dem von R. Schwarz (Diss. Breslau 1927) durch Einlagerung von Schwefelwasserstoff in Phoron dargestellten 2,2,6,6-Tetramethyl-penthianon (X) einnimmt.

X.



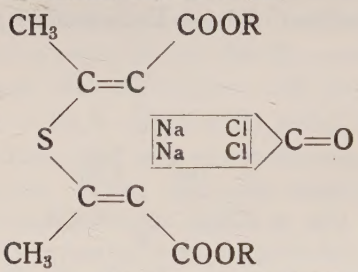
Durch Reinigung über die Bisulfit-Verbindung oder das Semicarbazon von einem ihm anhaftenden „schwefligen" Duft befreit zeigt es deutlichen Geruch nach Campher oder Menthol. Dieser tritt ebenso, nur noch reiner und viel stärker, auch bei dem Tetramethyl-penthianon auf. Dagegen überwiegt bei dem einfachen Penthianon die schweflige Komponente über den Terpengeruch. Dieser wird also erst durch die Einführung von 2 Methylgruppen deutlich und durch zwei weitere Methyle dann kräftig verstärkt.

Die Versuche zur Dehydrierung mittels Phosphor-pentachlorid lieferten leider gänzlich unerwartete Resultate. Zwar reagiert das Dimethyl-penthianon in Benzol-Lösung prompt mit Phosphorpentachlorid unter Entwicklung von Chlorwasserstoff. Auch fällt in reichlicher Menge ein farbloses Additionsprodukt an. Wird dieses nun mit Eis zersetzt, so entsteht augenblicklich eine intensiv blaugrüne bis blauviolette Lösung. Diese gibt nach dem Neutralisieren mit Calciumcarbonat beim Ausschütteln

mit Chloroform keine Spur von Dimethylthiopyron an dieses ab und hinterläßt beim Eindunsten nur dunkle amorphe Lacke, welche nicht zur weiteren Untersuchung einluden. Die tiefe Farbe dieser Produkte legt jedoch den Gedanken nahe, daß sie ähnlicher Natur wie die ebenfalls intensiv farbigen Meri-dipyroxonium-salze sind (vgl. L. Lorenz, Diss. Breslau 1927), also durch Kondensation zweier verschieden weit dehydrierter Thiopyrone entstehen. Der Zusatz von Sulfurylchlorid, wodurch eine weitergehende Oxydation bewirkt werden sollte, änderte jedoch an dem Verlauf der Reaktion nichts; bei Verwendung von Phosphorpentabromid anstelle von Phosphorpentachlorid wurde überhaupt kein Additionsprodukt, sondern nur dunkle Schmieren erhalten.

Interessant ist, daß Scheibler bei seinem Versuch[1]), Dimethylthiopyron durch Einwirkung von Phosgen auf das Natriumsalz des β-Thiodicrotonsäure-esters (XI)

XI.



darzustellen, ebenfalls statt des Pyrons tief blaue Produkte erhalten hat. Überhaupt scheinen sich der Bildung dieses an sich gewiß sehr stabilen Ringsystems besondere Schwierigkeiten entgegenzustellen, wie die Erfahrung auch aller weiteren Versuche in dieser Richtung lehrte.

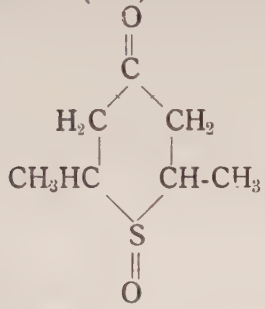
Es sollte nun zunächst versucht werden, Bromsubstitutionsprodukte des Dimethylpenthianons zu gewinnen. Bei dem einfachen Penthianon war es immerhin gelungen (Nadji Bekir. Diss. Breslau), durch vorsichtige Bromierung ein Dibromderivat zu erhalten, welches allerdings beim Versuch, mittels Pyridin 2 Mol HBr, aus ihm abzuspalten, verschmierte. Es gelang jedoch nicht, trotz sehr vieler unter verschiedenen Bedingungen angestellter Bromierungsversuche, Dibrom-dimethyl-penthianon oder durch Erhitzen des Reaktionsgemisches mit Pyridin, Dimethylthiopyron zu erhalten. Es resultierten stets dunkle, übelriechende Schmieren. Nur in 2 Fällen, als mit einer Brom-Pyridin-Lösung bromiert wurde, konnte aus dem Abdampfrückstande

eine kleine Menge eines farblosen Stoffes erhalten werden (Schmp. 139°), der mit Überchlorsäure explosionsartig verpuffte, mit Natronlauge ein gelbes Öl ergab und demnach wohl das Sulfoxyd (Schmp. 139—140°) (XII) war.

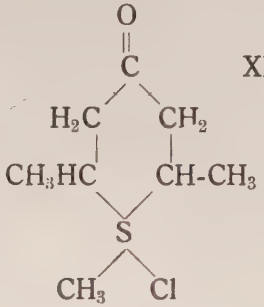
So wurden durch diese Mißerfolge die schon von Nachtwey (Diss.) gemachten Erfahrungen bestätigt, daß nämlich bei Bromierung der Penthianone das Brom vorzugsweise an den Schwefel geht. Seine Angaben über die große Neigung dieser Körper, bei Belastung der β-ständigen C-Atome zu verharzen, müssen entschieden noch unterstrichen werden.

So konnte es nicht gerade überraschen, daß Versuche, durch Bromierung von Derivaten des Dimethyl-penthianons zu Dimethylthiopyron zu gelangen, zu keinen besseren Ergebnissen führten. Untersucht wurden das Sulfoxyd (XII,) der cyclische Methylester (VIII R = CH_3) und ein Dimethyl-penthianon-methyl-sulfoniumchlorid (XIII).

XII.

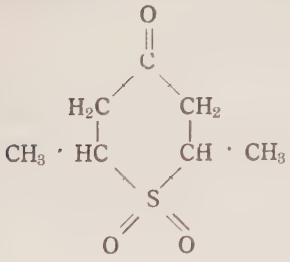


XIII.

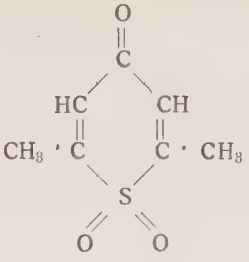


Ebenso mißlang ein Versuch, das Penthianon mittels Jodtrichlorid zu jodieren. Dagegen konnte ein Dibromderivat eines Dimethylpenthianon-sulfons (XIV) erhalten werden, welches sich leicht in das Dimethylthiopyron-sulfon (XV) überführen ließ. Das Penthianonsulfon (XIV) war zwar in reiner Form nicht zu gewinnen, jedoch ergab der bei der Oxydation des Dimethyl-penthianons mit Eisessig-perhydrol erhaltene Syrup das erwähnte Dibromderivat.

XIV.

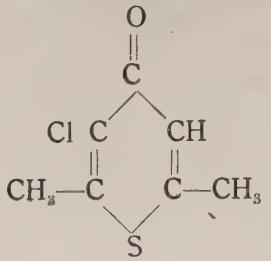


XV.



Ganz anders als mit Brom verläuft merkwürdigerweise die Reaktion des Dimethylpenthianons mit Chlor, bei welcher in einer Operation β-Chlor-2,6-dimethyl-thiopyron (XVI) entsteht.

XVI.

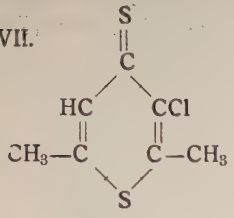


Leitet man in eine gut gekühlte Lösung von Dimethylpenthianon in Tetrachlorkohlenstoff langsam Chlor ein, so scheidet sich zunächst ein gelbes Öl ab, das bei weiterem Einleiten wieder in Lösung geht, worauf alsbald ein weißer Niederschlag — das Hydrochlorid des Chlor-thiopyrons — ausfällt. Es dürfte sich wohl hierbei zunächst 3,3-Dichlor-penthianon bilden, und, sobald Chlor auch in die 3'—Stellung eintritt, die Abspaltung von 2 Mol HCl erfolgen.

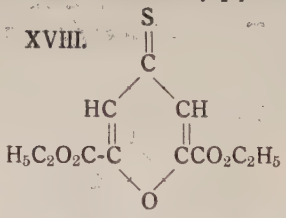
Durch den Ersatz eines in β-Stellung befindlichen H-Atomes durch Chlor ist im Chlordimethyl-thiopyron der Einfluß der α-ständigen negativen CH_3-Gruppen ganz aufgehoben. Dieser macht sich ja beim *O*-Dimethylpyron in dem Sinne geltend, daß er den positiven Charakter der α-ständigen C-Atome verstärkt und so — im gleichen Sinn wie das Heteroatom und die CO-Gruppe wirkend die Polarität des gesamten Moleküls erhöht. Und gerade das bewirkt ja den ausgesprochenen Betaincharakter. Im Chlor-dimethyl-thiopyron aber wirkt dem der Einfluß des negativen Cl-Atoms in β-Stellung naturgemäß entgegen, und zwar so stark, daß dieses seinen Eigenschaften nach dem Diphenyl-thiopyron (II R = C_6H_5) näher steht, als dem einfachen Thiopyron oder gar einem Dimethyl-thiopyron, dessen Eigenschaften sich ja mit Sicherheit voraussagen lassen. So ist es nur ziemlich schwer in Wasser löslich, und seine basischen Eigenschaften sind so gering, daß das Hydrochlorid auch mit nur wenig Wasser fast vollständig hydrolysiert, wobei sich festes Chlorthiopyron abscheidet. Die Farbe seines 4-Thioderivates (XVII) ferner ist dunkelrot mit grünlichem Dichromatismus, der besonders in Lösung hervortritt. Dieses zeigt also ebenso wie 4-Thio-2,6-diphenyl-thiopyron Abweichung in Richtung auf eine Thioketoform, wie sie beim Thiochelidonester (XVII.) vorliegt.

Dagegen müßte ein 4-Thio-dimethyl-thiopyron bräunlich-gelbe Farbe ähnlich der des 4-Thiodimethylpyrons[1] (XIX) haben.

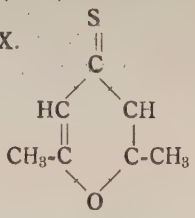
XVII.



XVIII.



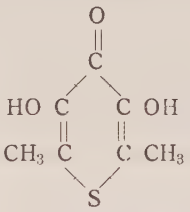
XIX.



Leider konnte kein Mittel gefunden werden, das Chlor im Chlordimethyl-thiopyron durch Wasserstoff zu ersetzen. Jodwasserstoff und Phosphoniumjodid waren auch bei höherer Temperatur (160°) ohne Einwirkung; desgleichen trat das Chlor-thiopyron mit aktivierten Magnesiumspänen nicht in Reaktion. Stärkere Reduktionsmittel, wie Zinn oder Zinkstaub in Eisessig, Natronlauge oder verd. Salzsäure, Aluminium-amalgam in Alkohol oder Natriumamalgam in verd. Schwefelsäure zerstörten das Molekül vollständig unter Herausspaltung von Schwefelwasserstoff.

Von weiteren Bemühungen, Dimethylpenthianon zu dehydrieren, soll nur erwähnt werden, daß auch versucht wurde, dieses mit Nitrosodimethylanilin, salpetriger Säure oder Nitrosobenzol zu kondensieren, um durch Spaltung etwa zu gewinnender Schiff'scher Basen oder Dioxime zu Pyronolen (XX) zu gelangen.

XX.



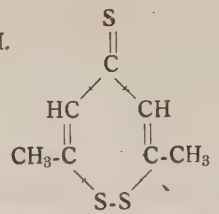
Die Kondensation mit Nitrosodimethylanilin unter Verwendung von KOH oder KCN sowie mit Isoamylnitrit und Verwendung von Kaliumamylat als Kondensationsmittel mißlangen jedoch. Bei der Kondensation mit Nitrosobenzol wurde ein feinkristallener, dunkelroter Stoff (Schmp. 269°) erhalten, welcher Stickstoff und Schwefel enthielt. Die erhaltene geringe Menge reichte jedoch zu weiteren Versuchen und zur Analyse nicht aus.

Die Suche nach anderen Wegen zu einer Synthese des Dimethylthiopyrons führte dann zu dem eingangs erwähnten, von

[1]) A. Hantzsch, B. **52**, 1535 (1919).

Arndt und Nachtwey aus Diacetylaceton und Phosphorpentasulfid erhaltenen Körper zurück, dem damals[1]) unter Vorbehalt die Formel eines Trithio-diacetylaceton-cyclodisulfids (XXI) gegeben worden war.

XXI.



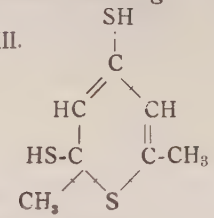
Die neuerliche Untersuchung führte zunächst zur endgültigen Annahme der Formel (XXI). Schon die durch die Analyse und Molekulargewichtsbestimmung Nachtwey's sichergestellte Bruttoformel $C_7H_8S_3$ im Verein mit der Bildungsweise ließ kaum eine andere Konstitutionsformulierung zu, in Anbetracht dessen, daß der Stoff intensiv orangerot gefärbt ist und keinerlei Mercaptan-Eigenschaften besitzt. Daß eins der drei Schwefelatome in thioketonartiger Bindung ähnlich wie bei den 4-Thiopyronen vorliegt, geht daraus hervor, daß der Stoff mit Mercurichlorid in ätherischer Lösung sofort ein hellerfarbiges Additionsprodukt ausfallen läßt, welches beim Schütteln mit Kaliumjodid-Lösung sofort wieder in die Komponenten gespalten wird. Dieses Verhalten ist auch für 4-Thio-pyrone charakteristisch. Endlich löst sich der Stoff in 70%iger Überchlorsäure mit hellgelber Farbe auf und wird beim Verdünnen mit Wasser wieder hydrolytisch abgeschieden. Auch die 4-Thiopyrone lösen sich in Säuren unter starkem Zurückgehen der Farbe auf, indem der Säurewasserstoff an den 4-ständigen Schwefel tritt, der Ring aromatisch wird und somit die farbgebenden Faktoren zurückgedrängt werden. Man kann sich nun vorstellen, daß solcher aromatischer Bindungsausgleich ebenso, jedoch viel schwerer über die beiden benachbarten Schwefelatome von XXI eintreten kann und hierdurch die schwachen, aber merkbaren basischen Eigenschaften zustande kommen. Im übrigen ist das rote Disulfid gegen äußere Eingriffe recht beständig. Dagegen wird es, wie schon Nachtwey beobachtete, aber nicht weiter verfolgte, durch Erwärmen mit alkoholischer Lauge leicht aufgespalten. Dabei entsteht eine bräunliche Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser klar bleibt, und beim Ansäuern das laugenlösliche Reaktionsprodukt ausfallen läßt. Dieses kristallisiert aus Ligroin

[1]) l. c.

in Schüppchen von schwach rötlich-gelber Farbe, die aber, wie unten zu zeigen, nicht die Eigenfarbe des in reinem Zustande farblosen Stoffes ist. Der Stoff enthält noch alle drei Schwefelatome und die Laugenlöslichkeit beruht auf Mercapto-Gruppen; das geht daraus hervor, daß mit Blei- und Quecksilbersalzen gelbe Niederschläge entstehen und beim Versetzen der Laugenlösung mit Kaliumferricyanid braune, unlösliche, anscheinend hochpolymere Disulfide ausfallen.

Um die Zahl der im Molekül als Mercaptogruppen wirkenden S-Atome festzustellen, wurde das Mercaptan mit 3 Äquivalenten Natriumalkoholat und Benzylchlorid umgesetzt. Hierbei entstand ein Di-benzyläther. Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Rastergab auch für diesen einfaches Molekulargewicht. Entsprechend wurde ein Dimethyläther erhalten. Demnach müssen zwei von den drei Schwefelatomen als Mercaptogruppen vorliegen, das dritte Schwefelatom dagegen irgendwie cyclisch gebunden sein, da es wegen der Farblosigkeit des Mercaptans wie des Benzyläthers nicht in thioketonartiger Bindung vorliegen kann.

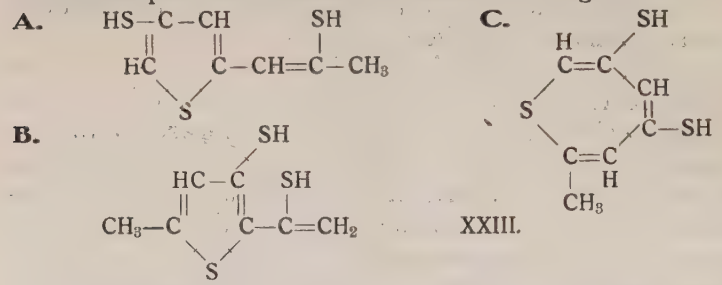
XXII.



Zunächst wurde angenommen, daß die Spaltung des roten Disulfids mit alkoholischer Lauge irgend einen Reduktions-Prozeß darstelle, der zu dem entsprechenden Dithiol führe, und daß sich dieses dann durch Einlagerung einer SH-Gruppe in die Doppelbindung der anderen Molekülseite zu einer cyclischen Halbacetalform (XXII) tautomerisiert habe. Indessen erwiesen wiederholte sorgfältige Analysen, daß das Mercaptan kein Mehr von 2 Wasserstoff-Atomen sondern die Zusammensetzung $C_7H_8S_3$ besitzt, also mit dem roten Disulfid isomer ist; eine Molekelgewichtsbestimmung in Naphtalin ergab das einfache Molekulargewicht.

Das mittels Perhydrol-Eisessig aus dem Dibenzyläther erhaltene Oxydationsprodukt, welches sich auch bei stärkster Einwirkung des Oxydationsmittels nicht weiterveränderte, enthielt 4 Sauerstoffatome mehr als der Ausgangsstoff. Da demnach nur 2 Schwefelatome zur Sulfongruppe oxydierbar sind und dies die beiden an die Benzyle gebundenen sein müssen, so liegt das dritte Schwefelatom nicht in gewöhn-

licher sulfidischer, sondern in aromatischer Bindung vor. Ein analoger Fall war bei der Oxydation des Disulfmethyl-thiopyrons[1]) (II R = SCH_3) beobachtet worden: Bei diesem wurden nur die beiden Schwefelatome der Seitenketten zu Sulfon oxydiert. Nach diesem Verhalten des Dibenzyläthers kommen für das Mercaptan nur mehr 3 Formeln in Frage.



XXIII.

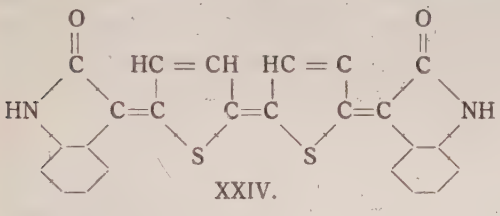
Formel C ist von den dreien die am wenigsten wahrscheinliche, da Stoffe mit einem solchen vermutlich wenig stabilen Siebenring bisher nicht bekannt sind. Auch würde ein solcher Ring — wie das Thiophen dem Benzol — dem Cyclo-octatetraen entsprechen, welches aber bekanntlich keinen aromatischen Charakter besitzt.

Für die Konstitution nach A oder B als Thiophenderivat spricht der Verlauf der Reaktion des Dibenzyl- und Dimethyläthers mit Quecksilberchlorid. Mit einer alkoholischen Lösung von Sublimat und Natriumacetat geben diese nicht, wie ein Thioketon es tun würde, einen sofort ausfallenden Niederschlag, vielmehr bilden sich erst nach einigem Stehen, rascher in der Wärme, gut kristallisierte Quecksilber-Verbindungen. Nach der Analyse enthält das Mercurierungs-Produkt des Dibenzyl-äthers zwei, das des Dimethyläthers eine HgCl-Gruppe. Diese Leichtigkeit der Bildung von Hg-Substitutionsprodukten ist für Thiophen und seine Derivate charakteristisch.

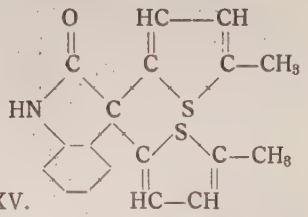
Endlich kann als Beweis für das Vorhandensein eines Thiophenringes im Mercaptan und sogar zur Entscheidung zwischen Formel A und B die Farbreaktion angeführt werden, die der Dibenzyl- und Dimethyläther unter den Versuchsbedingungen der Indophenin-Reaktion geben. Zwar sollen nach Schlenk[2]), entsprechend der von ihm aufgestellten und später von Heller modifizierten Indopheninformel, (XXIV) nur diejenigen Thiophenderivate die Indophenin-reaktion zeigen, in welchen beide

[1]) F. Arndt, Nadji Bekir, B. **63**, 2396 (1930)
[2]) Schlenk, A. **433**, 95, (1923).

α-Stellungen unbesetzt sind. Indessen gibt α-Methylthiophen, wenn auch langsamer als Thiophen, unter den Schlenk'schen Versuchsbedingungen eine intensiv gefärbte Lösung, aus welcher ein dunkelgrüner S- und N-haltiger Farbstoff isoliert werden konnte. Dasselbe Verhalten zeigen der obige Dibenzyl- und Dimethyläther. Allerdings waren die Farbstoffe nicht analysenrein zu erhalten. Dagegen gibt α,α'-Dimethyl-thiophen nur eine schwach rot gefärbte Lösung und keinen Farbstoff. Formel B wäre demnach auszuschließen. Desgleichen zeigten weder das rote Disulfid, noch verschiedene Thiopyrone, die daraufhin untersucht wurden, trotz der Ähnlichkeit ihres Ringsystems mit dem Thiophen irgend eine Farbreaktion mit Isatin-Schwefelsäure. Nach der von Steinkopf[1]) aufgestellten Indopheninformel liesse sich das Verhalten der Thiophene mit nur einer freien α-Stellung auch recht gut erklären, wenn man einem Kondensationsprodukt von α-Methylthiophen mit Isatin etwa die Formel (XXV) gäbe.



XXIV.



XXV.

Zwar läßt die Steinkopfsche Indophenin-Formel zunächst nicht den Grund für die intensive Farbe des Indophenins erkennen; indessen zeigt der Vergleich des farblosen Triphenylcarbinols mit dem gelben Diphenyl-α-thienyl-carbinol[2]), daß ein Thiophensystem unter Umständen Farbe hervorrufen kann.

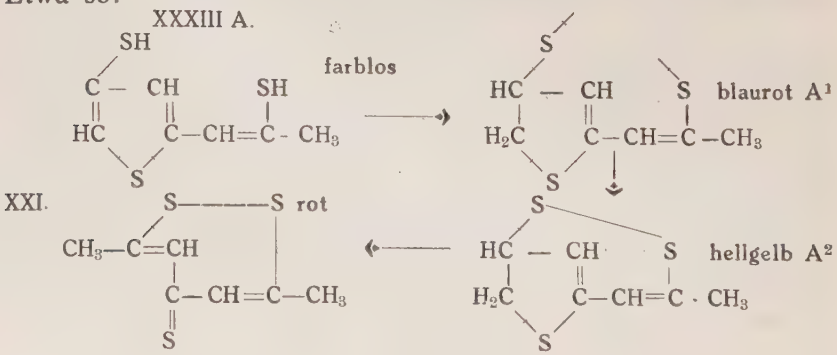
Wenn man nach den bisher geschilderten Tatsachen die Formel XXIII A als gut begründet betrachten kann, so überrascht umsomehr die Umlagerung, die das Mercaptan durch schwache Alkalien erfährt. Wenn man die nach vollendeter Spaltung des Disulfids erhaltene, durch Zersetzungsprodukte etwas bräunlich gefärbte, alkalische Lösung mit Säure versetzt, so färbt sie sich bei der Erreichung des Neutralpunktes vorübergehend tief rot, ehe sie bei weiterer Zugabe von Säure das schmutzig gelbe Mercaptan ausfallen läßt. Dieselbe rote Farbe beobachtet man, wenn man das Mercaptan in Ammoniak löst. Allerdings wird dabei infolge einer unaufgeklärten Nebenreaktion Schwefel-

[1]) Steinkopf, A **482**, 251, (1930).
[2]) Helv. **14**, 144, (1931).

wasserstoff abgespalten. Auch beim Lösen in Pyridin oder in einer alkoholischen Natriumacetat-Lösung tritt das Farbphänomen auf, ohne daß dabei Schwefelwasserstoff austritt. Kocht man nun die intensiv blaurote Lösung in Pyridin kurz auf, so verblaßt die Farbe fast augenblicklich zu einem hellen Rotgelb, (was übrigens auch in der Kälte nach einigen Minuten der Fall ist), wird dann bei weiterem Kochen wieder viel intensiver, doch mehr orangerot, und bei genügender Konzentration scheiden sich schon in der Hitze Blättchen eines roten Stoffes ab. Diese sind nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identisch mit dem roten Disulfid (XXI). Die Rückumlagerung des Mercaptans in das rote Disulfid verläuft praktisch quantitativ und ebenso glatt unter Ausschluß von Luft in einer Stickstoff-Atmosphäre, was beweist, daß es sich dabei auf keinen Fall um eine Oxydation durch Luftsauerstoff handelt.

Wenn man zum Lösen des Mercaptans nur eine ganz geringe Menge von Pyridin verwendet, bleibt die zweite Phase der Reaktion aus, es wird vielmehr nur eine helle, glasig amorphe Masse erhalten, welche beim Anreiben mit Alkohol zum Teil fest wird. Eine Aufklärung des Zwischenproduktes ist indessen noch nicht gelungen.

Einige Hinweise auf den Mechanismus der Umlagerung lassen sich vielleicht aus den dabei auftretenden Farbänderungen ersehen. Die Intensität und Farbtiefe, auch die Vergänglichkeit der zuerst erscheinenden blauroten Farbe legt den Gedanken nahe, daß diese durch vorübergehend auftretende freie S-Radikale verursacht wird. Man könnte sich das vielleicht so vorstellen, daß in schwach alkalischer Lösung die Wasserstoffkerne der SH-Gruppe eine Verschiebung erfahren unter Bildung eines Dihydrothiophens und vorübergehend der freien S-Radikale, die sich dann aber zu einer Disulfidbindung vereinigen. Etwa so:



Der Thiophenring würde also dann durch das Bestreben, den pyronartigen 7-Ring zu bilden, geöffnet werden.

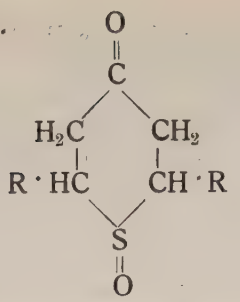
Daß das Mercaptan auch in neutraler Lösung im Gleichgewicht mit einer gefärbten Form steht, zeigt die Beobachtung, daß seine etwas rötliche Lösung z. B. in Alkohol durch ein paar Tropfen Säure farblos wird. In saurer Lösung dürfte also das nicht ionisierte, ungefärbte Mercaptan vorliegen, in alkalischer Lösung das vollständig ionisierte, das natürlich ebenfalls farblos ist, und nur in einem bestimmten p_H-Intervall der Zustand möglich sein, der den Wasserstoffkernen ihre Beweglichkeit und ihre Verschiebung ermöglicht. Nach obiger Hypothese fände die eigentliche Tautomerie-Verschiebung zwischen A und A^1 statt. A^1 geht dann bei nicht zu großer Konzentration in der Hitze über A^2 in XXI über); bei großen Konzentrationen können sich mehrere Radikal-Moleküle zu höher molekularen Disulfiden vereinigen, wodurch die Bildung der nicht mehr umlagerungsfähigen Produkte erklärt wird. XXI ist, wenn es einmal vorliegt, sehr stabil und wird nur durch Erhitzen mit alkoholischer Lauge in A zurückverwandelt, ohne daß hierbei die Zwischenstufen A^1 und A^2 zu fassen wären.

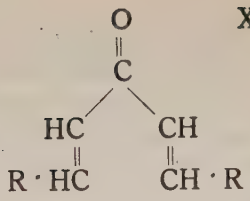
Freilich ist die Leichtigkeit der Umlagerung mit der bekannten Stabilität des Thiophenringsystems schwer vereinbar. Da jedoch keine der sonst möglichen Strukturformeln der Gesamtheit der Tatsachen irgendwie gerecht wird, und andererseits über das Verhalten eines Thiophenringes unter dem Einfluß von solchen Substituenten, wie Formel XXXIII A sie zeigt, noch nichts bekannt ist, so wird man jenes Bedenken zurückstellen müssen.

Zum Schluß soll noch die alkalische Spaltung des schon angeführten Dimethyl-penthianon-sulfoxyds (XXII) und eines Jodmethylats des Penthianons erwähnt werden. Während die Penthianone gegen Lauge recht beständig sind, spalten sich deren Sulfoxyde leicht auf, wie schon Arndt und Nachtwey[1]) fanden, die aus dem Diphenyl-penthianon-sulfoxyd (XXVI, $R = C_6H_5$) mit Lauge glatt Dibenzalaceton (XXVII, $R = C_6H_5$) erhielten.

[1]) F. Arndt, P. Nachtwey, J. Pusch, B. 58, 1633, (1925).

XXVI.



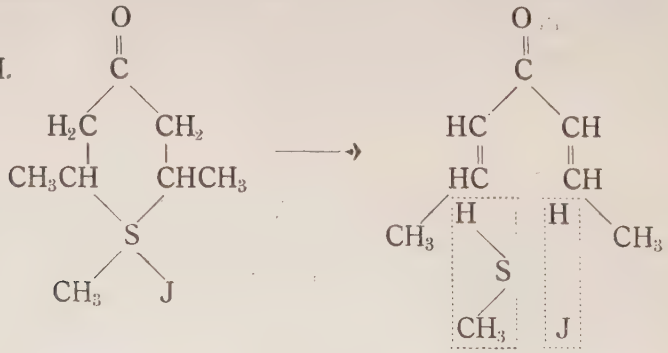


XXVII.

So war bei der Spaltung des Dimenthylpenthianon-sulfoxdys die Bildung des bisher unbekannten Diäthylidenacetons (XXVII, R = CH_3) zu erwarten. Als das Sulfoxyd mit der Lauge schwach erwärmt wurde, schied sich ein gelbes Öl ab, wobei ein charakteristischer beißender Geruch bemerkbar wurde, der an Acrolein erinnerte, doch etwas aromatischer war. Dies ließ also auf die Bildung von Diäthylidenaceton schließen. Das entstandene zähe Öl war jedoch bis auf Spuren in Äther unlöslich und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Die Neigung des Diäthylidenacetons, sich zu polymerisieren, ist also offenbar noch größer als die des Acroleins.

Das Auftreten dieses acrolein-ähnlichen Geruches konnte auch beim Erwärmen des Penthianon-methylsulfonium-jodids (XXVIII) mit Lauge beobachtet werden. Als die alkalische Lösung dann angesäuert wurde, war der Geruch von Methylmercaptan deutlich zu merken. Die Spaltung des Jodmethylats erfolgt also unter Herausnahme von Methylmercaptan und Jodwasserstoff.

XXVIII.



Experimenteller Teil.

β-Chlorbuttersäure-methylester.

600 g Crotonsäure werden in 900 g Methanol gelöst und durch Einleiten von Salzsäure-Gas unter Kühlung verestert. Das Gemisch wird nach 24 Std. in die 4—5-fache Menge Eiswasser eingegossen. Den abgetrennten und getrockneten Ester (ca. 77%) sättigt man in dickwandigen Flaschen mit Chlorwasserstoff unter Kühlung mit Eiskochsalz, und läßt 2 Tage bei Zimmertemperatur verschlossen stehen. Diese Prozedur wird wiederholt und nach abermals 2 Tagen der fertige β-Chlorbuttersäureester mit Wasser und Natriumcarbonat-Lösung gewaschen und am besten im Vacuum destilliert (Kp. 60°, 15 mm; 66°, 26 mm) Ausbeute an β-Chlorbuttersäureester ca 70% d. Th.

β-Thiodibuttersäure-dimethylester.

Eine Lösung von 23 g Natrium in 250 ccm Methanol wird unter Kühlung mit Schwefelwasserstoff gesättigt und einer gleichen Lösung von 23 g Natrium zugefügt, In die Sulfid-Lösung, die sich in einem 2 L-Rundkolben mit aufgesetztem Rückflußkühler befindet, werden portionsweise 272 g β-Chlorbuttersäureester eingetragen, wobei jedesmal heftige Reaktion stattfindet. Nach beendeter Reaktion erhitzt man 5 Std. auf dem Wasserbade zum Sieden. Der mit 3—4 Liter Wasser ausgefällte Ester wird abgetrennt, die wässrige Schicht noch 2 mal ausgeäthert Der mit dem Ätherauszug vereinigte Ester wird über Natriumsulfat getrocknet und nach dem Verdampfen des Äthers im Vacuum destilliert. (Kp. 151—152°, 12—13 mm; 154—156°, 14—15 mm).

Farbloses schweres Öl von schwachem, unangenehmen Geruch.

0,1194 g Sbst.: 0,2435 g CO_2, 0,0826 g H_2O, 0,1210 g $BaSO_4$

$C_{10}H_{18}O_4S$	Ber.	C	51,2	H	7,75	S 13,7
	Gef.		51,1		7,7	13,9

2,6-Dimethylpenthianon-3-carbonsäure-methylester.

„Cyclischer Ester".

β-Thiodibuttersäure dimethylester wird in Portionen von 46 g (1 5 Mol) in je 80 ccm abs. Äther gelöst, die Lösung in 500 ccm-Erlenmeyern mit je 8 g (1 5 Mol) feingepulvertem Natriumamid versetzt. Nach einiger Zeit erst beginnt die ruhig verlaufende Reaktion. Man läßt die mit Chlorkalzium-rohren verschlossenen Kolben unter öfterem Schütteln 12—14 Std. stehen und fügt

dann noch je 8 g Natriumamid hinzu. Das dabei oft lästige Schäumen kann durch Zugabe von etwas abs. Äther vermieden werden. Nach abermals 12—14-stündigem Stehen wird der zähflüssige Inhalt jedes Kolbens in eine Mischung von 200 g fein gestossenem Eis und 30 ccm Eisessig eingetragen, der sich kristallin abscheidende cyclische Ester in Äther aufgenommen und die wässrige Schicht noch zweimal ausgeäthert. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird der Äther abdestilliert, der Rückstand noch warm mit dem gleichen Volumen Methanol versetzt. Nach dem Abkühlen erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei der weißen, oft Zentimeter-langen Nadeln des cyclischen Esters, die durch Umkristallisieren aus Methanol ganz rein erhalten werden. Aus den etwas eingeengten Mutterlaugen scheidet sich beim Stehen der Rest des cyclischen Esters ab. Gesamtausbeute 55—60% „. Um eine gute Ausbeute zu erzielen, ist es von Wichtigkeit, nur ganz frisches Natriumamid von bester Qualität zu verwenden. Hingewiesen soll noch auf die toxischen Eigenschaften des Stoffes werden, der auf die Haut gebracht, unangenehme juckende Exzeme verursacht Weiße, derbe Nadeln, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer löslich in Ligroin 2 n-Natronlauge löst langsam aber vollständig. Schmp. 86°, Kp. 136—137°, 14 mm.

0,1190 g Sbst.: 0,2343 g CO_2 0,0731 g H_2O 0,1378 g $BaSO_4$

$C_9H_{14}O_3S$					
	Ber.	C 53,4	H 7,0	S	15,9
	Gef.	53,7	6,9		15,9

Um zu untersuchen, ob in den Mutterlaugen, die bei der Abscheidung des cyclischen Esters übrigbleiben, die stereoisomere Form enthalten ist, wurden diese besonders untersucht. Der Rückstand einer Reihe von Kondensationen, nach dem Verdampfen des Alkohols etwa 350 g wurde zu diesem Zweck im Vacuum destilliert. Es wurden erhalten:

Fraktion I 30—115° (22 mm) = 65 g
„ II 115—146° (16 mm) = 95 g

und ein Rückstand, der sich nicht unzersetzt destillieren ließ. Fraktion II ergab bei nochmaliger Destillation eine Fraktion zwischen 80—120° (14 mm) = 30 g und eine Fraktion zwischen 120—144° (14 mm) = 54 g.

Diese letztere Fraktion, die ev. das Stereoisomere des cyclischen Esters enthalten konnte, war fast vollständig und zwar überraschend leicht in Natronlauge löslich. Das hieraus mit Salzsäure wieder ausgefällte Öl gab in Äther gelöst beim

Schütteln mit Bleiacetat-Lösung einen dicken gelben Niederschlag. Die zum Vergleich mit dem cyclischen Ester angestellte Probe verlief negativ. Eine Probe des in Alkohol gelösten Öles reduzierte hinzugefügtes Ferrichlorid augenblicklich, wobei der ziemlich üble Geruch der Substanz mit fortschreitender Oxydation allmählich verschwand. Demnach dürfte es sich bei dieser um ein Mercaptan handeln. Anzeichen für die Bildung eines stereoisomeren cyclischen Esters bei der Kondensation des Thioesters sind also nicht vorhanden.

Kondensation des β-Thiodipropionsäure-dimethylesters.

Der β-Thiodipropionsäure-dimethylester war in anologer Weise wie der Thiodibuttersäureester hergestellt worden (Kp. 160—162°,13 mm). Die Kondensation wurde ebenfalls in gleicher Weise wie dort beschrieben, vorgenommen. Die Reaktion begann sehr zögernd und verlief sehr langsam. Nach 18 Stdn. wurde die 2. Hälfte des Natriumamids hinzugefügt, und nach im ganzen 36-stündigem Stehen in üblicher Weise aufgearbeitet. Hierbei schied sich eine voluminöse, gallertartige Masse ab, die abgesaugt wurde. Das Filtrat wurde ausgeäthert und der nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers zurückbleibende Rückstand destilliert. Bei 135—140° (11 mm) ging eine Fraktion über, die starke Enolreaktionen gab und den Penthianon-carbonester darstellte. (20 g aus 80 g Thiodipropionester = 30%). Nach einigen Tagen erstarrte sie und zeigte nach dem Umkristallisieren aus Methanol den Schmp. 62°. Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure wurde sie leicht gespalten und ergab dabei das einfache Penthianon (Schmp. 65—66°).

Der als Nebenprodukt entstehende feste Stoff war in Wasser, Äther und Alkohol schwer löslich. Er enthielt Stickstoff und Schwefel und entwickelte beim Kochen mit Lauge Ammoniak. Aus viel Wasser umkristallisiert, zeigte er den Schmp. 145° und bildete eine amorphe weiße Masse, die beim Aufbewahren hornartige Konsistenz annahm. Eine Stickstoff-Bestimmung ergab keine für einen einfachen Stoff passende Analyse.

0,1407 g Sbst.: 10,2 ccm N (744 mm, 18°, 23% KOH).

Spaltung des cyclischen Esters

a) mit konzentrierter Salzsäure.

44 g cyclischer Ester wurde mit 750 ccm fast konz. Salzsäure unter Rückfluß erhitzt, bis die CO_2-Entwicklung aufhörte. Dann wurde die Hauptmenge der Säure mit krst. Soda abge-

stumpft und 6 mal mit insgesamt 450 ccm Äther ausgeaethert. Zur Entfernung von Verunreinigungen wurde mit 50 ccm 2 n-NaOH durchgeschüttelt, die aetherische Lösung mit Chlorkalzium getrocknet und nach dem Verdampfen des Äthers der Rückstand im Vacuum destilliert. Ausbeute 19,5 g = 63%.

b) mit Wasser.

Je 15 g cyclischer Ester wurde mit 25 ccm Wasser im Bombenrohre eingeschmolzen und Rohr I langsam auf 175°, Rohr II schnell auf 215° erhitzt und beide ¾ Stdn. bei dieser Temperatur belassen. Rohr I enthielt nach beendeter Spaltung 10 g einer weißen Kristallmasse, die scharf abgesaugt und mit wenig gekühltem Ligroin (30—40°) gewaschen wurde. Sie stellte darnach fast reines festes Penthianon dar. Rohr II enthielt 10 g etwas gelblich gefärbtes öliges Penthianon, das beim Einstellen in eine Kältemischung nur wenig festes Penthianon abschied. Ausbeuten quantitativ. Zur Spaltung größerer Mengen cyclischen Esters erhitzt man diesen mit der gleichen Menge Wasser in einem Jenenser Erlenmeyer, der in einem zum Teil mit Wasser gefüllten Autoklaven steht. Die Temperatur wird zur Erzielung festen Penthianons ¾ Stdn. auf 170—175°, zur Erzielung öligen Penthianons ¾ Stdn. auf 210—220° gehalten. (Druck etwa 30—35 Atm.). Die Ausbeute im Autoklaven beträgt wegen teilweiser Zersetzung an den Wänden nur etwa 80—85% d. Th.

Zur Reindarstellung des festen Penthianons versetzt man das mehr oder weniger feste Rohprodukt mit dem gleichen Volumen Ligroin (30—40°) und läßt in einer Kältemischung ausfrieren. Der entstandene Kristallbrei wird scharf abgesaugt und mit wenig gekühltem Ligroin gewaschen. Nachdem nochmals in gleicher Weise umkristallisiert worden ist, wird das Penthianon im Vaccuum-Exsiccator über Paraffinschnitzeln getrocknet.

Schmp. 38,5°, weiße, seidenglänzende Nadeln, leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Farbe der Lösung in konz. Schwefelsäure: gelb, nach einiger Zeit Braunfärbung und Verharzung.

festes Penth.	0,1243 g Sbst.:	0,2675 g CO_2,	0,0966 g	H_2O
	0,1234 g Sbst.:	0,1975 g $BaSO_4$		
öliges Penth.	0,1367 g Sbst.:	0,2932 g CO_2,	0,1052 g	H_2O
		0,2718 g $BaSO_4$		

$C_7H_{12}OS$,	Ber.	C 58,5	H 8,4	S 22,2
(fest.)	Gef.	58,7	8,7	22,0
(Öl)	Gef.	58,6	8,6	21,9

Dimethylpenthianon-semicarbazon

1,1 g festes Penthianon wurden mit einer filtrierten Lösung von 1,3 g Semicarbazid-hydrochlorid und 1,2 g Natriumacetat in 6 ccm Alkohol versetzt und über Nacht stehen gelassen. Die abgeschiedenen Kristalle (weiße Blättchen) zeigten nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 196°, Ausbeute fast quantitativ.

0,1502 g Sbst.: 26,95 ccm N, 16°, 762 mm (23% KOH)
$C_7H_{15}O_2SN_3$ Ber. N 20,9 Gef. 20,9

In gleicher Weise wurde das Semicarbazon eines öligen Penthianons dargestellt, dem durch Ausfrieren möglichst viel von der festen Form entzogen war. Nach 4-maligem Umkristallisieren aus Alkohol oder abwechselnd aus Alkohol und Wasser schmolz es konstant bei 184°. Mit dem Semicarbazon vom Schmp. 196° gab es keine Depression, der Mischschmp. lag vielmehr zwischen 184° und 196°, je nach dem Mischungsverhältnis näher an 196° oder 184°. Das durch Spaltung aus diesem Semicarbazon wieder gewonnene Öl, gab bei starker Abkühlung noch eine geringe Menge festes Penthianon (Schmp. 38,5°) ab.

Versuche zur Bromierung des Dimethylpenthianons.

Dimethylpenthianon wurde in Mengen von 1,4 oder 2,8 g in wechselnden Mengen Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff gelöst und langsam unter Kühlung mit Eis-Kochsalz eine Lösung der berechneten Menge Brom (4 Atome) hinzugegeben. Es entstand stets im ersten Augenblick eine gelbe Fällung, die aber sofort wieder verschwand. Ferner wurde stets Entwicklung von HBr beobachtet. Die Lösungen wurden sofort oder nach $^1/_2$-stündigem Stehen in der Kälte zur Entfernung von gelöstem HBr mit Wasser ausgeschüttelt und nach dem Trocknen im Vakuum eingedunstet. Es hinterblieben dunkle, übelriechende Schmieren, die auch weiterhin HBr abspalteten. Bei einem Teil der Versuche wurde nach beendeter Reaktion sofort überschüssiges Pyridin hinzugefügt, kurze Zeit gekocht und Lösungsmittel und Pyridin im Vacuum über Schwefelsäure verdampft. Der Rückstand enthielt Pyridiniumbromid und war im übrigen ebenfalls amorph.

Bei einigen Versuchen wurde die Bromierung des in Chloroform gelösten Penthianons mit einer Lösung von Brom in Pyridin vorgenommen. Hierbei konnte in 2 Fällen aus dem Abdampfrückstand eine kleine Menge eines farblosen, kristallinen Stoffes mit Äther extrahiert werden. Schwachgelbliche Nadeln, Schmp.

139°. Derselbe ergab mit Natronlauge erwärmt Tropfen eines Öles, mit Überchlorsäure übergossen verpuffte er explosionsartig.

Versuch einer Dehydrierung mit Phosphorpentachlorid.

1,6 g festes Penthianon wurde in 30 ccm Benzol gelöst und 7 g (3 Mol) fein gepulvertes Phosphorpentachlorid hinzugegeben. Zu Beginn und gegen Ende der Reaktion wurde durch Einstellen in lauwarmes Wasser erwärmt. Als die HCl-Entwicklung beendet war, und die Menge des ausfallenden Niederschlages nicht mehr zunahm, wurde dieser abgesaugt und mit Äther gewaschen. Beim Eintragen in feingestossenes Eis (50 g) entstand eine tiefviolette Lösung. Nachdem die Hauptmenge der Säure mit Natriumcarbonat-Lösung abgestumpft war, wurde durch Schütteln mit Calciumcarbonat vollständig neutralisiert. Durch häufiges Ausschütteln mit je wenig Chloroform wurde die Lösung erschöpfend extrahiert. Nach dem Verdampfen des Chloroforms blieb ein dunkelblauer Lack zurück, der keine Spur von Kristallen in sich schloß, und beim Erhitzen im Vakuum keine Andeutung eines Sublimates ergab. Er war unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform und Eisessig. In 70%iger Überchlorsäure löste er sich mit brauner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser wieder in Blau umschlug. Bei Verwendung von 4 Mol Phosphorpentachlorid oder Zusatz von Sulfurylchlorid ergab sich kein anderes Versuchsbild, nur die Menge des erhaltenen Additionsproduktes war geringer.

β-Chlor-dimethyl-thiopyron.

Dieses wurde zurerst dargestellt durch Einleiten von Chlor in eine gutgekühlte Lösung von Penthianon in Tetrachlorkohlenstoff. Bessere Ausbeuten als dieses ergab ein Verfahren, bei welchem statt mit Chlor mit Sulfurylchlorid und Äther chloriert wird, und welches daher allein beschrieben werden soll.

2,6 Dimethylpenthianon (festes oder Öl) werden in 100 ccm Äther gelöst und unter Kühlung zunächst 2 Mol Sulfurylchlorid langsam hinzugefügt. Dann gibt man weitere 2 Mol und bei Zimmertemperatur noch etwa 4 Mol Sulfurylchlorid allmählich dazu — ein Überschuß schadet nichts — und läßt stehen, bis die Menge des ausfallenden Hydrochlorids nicht mehr zunimmt. Dieses wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Um es in das Thiopyron überzuführen, wird die lockere, zerfließliche Kristallmasse in ganz wenig Wasser gelöst und tropfenweise Natrium-

carbonat-Lösung hinzugefügt. Ein Überschuß hiervon macht sich durch eine Gelbfärbung bemerkbar. Der gebildete Kristallbrei wird abgesaugt und das rohe Thiopyron durch Umkristallisieren aus Wasser, aus welchem es sehr langsam herauskommt, umkristallisiert: lange spiessige Nadeln vom Schmp. 96°, sehr schwer löslich in Äther und Ligroin, ziemlich schwer löslich in Wasser und verd. Säuren, leichter in Alkohol und Chloroform. Löst sich farblos in konz. Schwefelsäure. Gegen Lauge ist es selbst bei kurzem Kochen ziemlich beständig.

0,1399 g Sbst.: 0,2478 g CO_2, 0,0550 g H_2O,
0,1229 g Sbst.: 0,2159 g CO_2, 0,0468 g H_2O
0,1279 g Sbst.: 0,0683 g $BaSO_4$, 0,0419 g AgCl

C_7H_7OSCl	Ber. C 48,1	H 4,0	S 18,4	Cl 20,3
	Gef. 48,4	4,4	18,3	20,3
	47,9	4,3		

4-Thio-3-chlor-dimethyl-thiopyron.

0,33 g Dimethylchlor-thiopyron in 10 ccm Benzol gelöst, wurden mit 1 g P_2S_5 kurze Zeit gekocht, wobei die Lösung eine dichromatische lilagrüne Färbung annahm. Sie wurde abfiltriert und im Vacuum zur Trockne gedampft. Die verschmierte Phosphorpentasulfid-Masse, die die Hauptmenge des 4-Thio-körpers enthielt, wurde mit Ammoniumsulfid-Lösung vorsichtig erwärmt und die ungelöst bleibenden Kristalle mit dem Verdampfungsrückstande des Benzols zusammen aus wenig Alkohol umkristallisiert: braunrote Kristallnädelchen mit blauem Oberflächenschimmer. Unlöslich in Wasser, Schmp. 108°.

0,1296 g Sbst.: 0,1318 g $BaSO_4$, 0,0,398 g AgCl

$C_7H_7S_2Cl$	Ber. S 34,4	Cl 19,0
	Gef. 34,3	19,0

Versetzt man eine mit Schwefelsäure schwach angesäuerte wässrige Lösung des Chlorthiopyrons mit Ferrocyankalium-Lösung, so fällt nach kurzer Zeit ein körniger Niederschlag aus, der als Pyronsalz der Ferrocyanwasserstoffsäure aufzufassen ist. Zur Analyse wurde der Stoff mit konz. Schwefelsäure abgeraucht und darnach das Eisen in üblicher Weise bestimmt.

0,3546 g Sbst.: 0,0578 g Fe_2O_3
$[H_4(FeCN_6)]_2$ $[C_7H_7SOCl]_3$ Ber. Fe 11,6 Gef. 11,4

Es liegt nach der Analyse also keine ganz einheitliche Verbindung vor.

Dimethyldibrom-penthianonsulfon.

1,4 g festes Penthianon wurden in 10 ccm Eisessig gelöst, mit Perhydrol versetzt und bei Zimmertemperatur 8 Tage stehengelassen. Dann wurde im Vacuum-Exsiccator über KOH der Eisessig verdunstet. Es blieb ein zäher, farbloser Syrup zurück, der nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Er wurde in Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 3,2 g Brom versetzt. Nach kurzer Zeit färbte sich die Mischung dunkler, erwärmte sich stark und ließ unter Entwicklung von HBr einen weißen, feinkristallinen Niederschlag ausfallen, der abgesaugt und mit Äther gewaschen wurde. Das so erhaltene Produkt vom Zers. Pkt. 250°, war reines Dibromdimethyl-penthianonsulfon. Bei längerem Aufbewahren zersetzte es sich unter Violett-färbung. Ausbeute gering.

0,0845 g Sbst.: 0,0947 g AgBr 0,0676 g Sbst.: 0,0488 g $BaSO_4$

$C_7H_{10}SOBr_2$	Ber.	S 9,6	Br	47,9	
	Gef.	9,9		47,7	

Dimethyl-thiopyron-sulfon.

0,35 g Dibrom-dimethylpenthianonsulfon wurden in 3 ccm Pyridin gelöst und die Lösung kurz aufgekocht. Die nach dem Abdunsten des Pyridins über konz. Schwefelsäure zurückbleibende Kristallmasse wurde mit wenig Wasser verrieben, um das leicht lösliche Pyridiniumbromid zu entfernen, und das ungelöst bleibende Sulfon aus wenig Wasser umkristallisiert: weiße glänzende Nadeln, die sich leicht in heißem, ziemlich schwer in kaltem Wasser lösen. Schmp. 142°, Farbe der Lösung in konz. Schwefelsäure: schwach rosa. Löst man es in 2 n-Natronlauge, so entsteht in kurzer Zeit eine tief violette Färbung, die beim Ansäuern verschwindet, worauf sich braune Flocken abscheiden. Ausbeute quantitativ.

0,0939 g Sbst.: 0,1693 g CO_2 0,0444 g H_2O, 0,1240 g $BaSO_4$

$C_7H_8O_3S$	Ber.	C	48,9	H	5,4	S 18,6
	Gef.		49,2		5,3	18,1

Dimethyl-penthianonsulfoxyd.

2,8 g festes Penthianon wurden in 15 ccm Eisessig gelöst und unter Kühlung 2,1 g Perhydrol hinzugegeben. Die Lösung wurde dann im Vacuum-Exsiccator über konz. Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd eingedunstet, der halbfeste Rückstand scharf abgesaugt und mit Äther gewaschen. Nach dem Um-

kristallisieren aus hochsiedendem Ligroin: derbe weiße Kristalle vom Schmp. 139—140°, Ausbeute 1,1 g = 34% d. Th. Das Sulfoxyd ist leichtlöslich im Wasser, Alkohol, Chloroform; schwerlöslich in Äther und Ligroin. Bei längerem Aufbewahren verschmiert es.

0,1178 g Sbst.: 0,2261 g CO_2, 0,0741 g H_2O
0,1177 g Sbst.: 0,1742 g $BaSO_4$

$C_7H_{12}O_2S$	Ber.	C	52,45	H	7,5	S 20,0
	Gef.		52,4		7,0	20,3

Dimethylpenthianon-methylsulfonium-jodid.

4 g Penthianon und 5 g Methyljodid wurden zusammen in ein Glasröhrchen eingeschmolzen. Nach 8 Tagen wurde die feste Masse mit Äther verrieben und abgesaugt, das Rohprodukt dann aus Alkohol unter Zusatz von Äther umkristallisiert. Weiße, nadelförmige Kristalle, Zers. Pkt. 145°, nach vorheriger Bräunung, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

0,1388 g Sbst.: 0,0453 g $BaSO_4$; 0,1017 g Sbst.: 0,0839 g AgJ

$C_8H_{15}OSJ$	Ber.	S	11,2	J	44,4
	Gef.		11,2	J	44,6

Trithio-diacetylaceton-cyclodisulfid.

Dieses wurde nach der Vorschrift von Arndt und Nachtwey[1]) dargestellt. Nach dieser werden 5 g Diacetylaceton in 100 ccm trockenem Benzol gelöst, mit 10 g feingepulvertem Phosphorpentasulfid 1 Std. unter Rückfluß gekocht und das Disulfid durch Eindampfen der abfiltrierten Benzol-Lösung gewonnen. Die zurückbleibende Phosphor-pentasulfid-masse enthält neben 4-Thiodimethylpyron noch etwas Disulfid, dessen Isolierung aus den Schmieren aber nicht lohnt. Umkristallisiert wird das Disulfid am besten aus Toluol, aus dem es in großen, orangeroten Blättern vom Schmp. 183—184° herauskommt. Statt der angegebenen Ausbeute von 40% der Theorie wurden jedoch nie mehr als 30% erhalten.

Darstellung des Dimercaptans.

1,7 g feingepulvertes Disulfid werden mit einer Lösung von 2,5 g KOH in 15 ccm Methanol zum Sieden erhitzt, bis alle roten Teilchen verschwunden sind. Dann wird abgekühlt, mit Wasser verdünnt und das Mercaptan mit Salzsäure gefällt. Nach dem Trocknen auf Ton wird in wenig kochendem niedrigsiedendem Ligroin gelöst, von ungelöst bleibenden Schmie-

[1]) l. c.

ren abgegossen und durch Einstellen in Eis schnelle Kristallisation herbeigeführt. Das dann meist schon reine Mercaptan Schmp. 52°, wird über Schwefelsäure und Paraffinschnitzeln im Vacuum getrocknet. Ausbeute 1 g = 60%. Die lockeren, glänzenden Schüppchen von schwach rötlichgelber Farbe lösen sich leicht in allen organischen Lösungsmitteln. An der Luft aufbewahrt verschmieren sie nach wenigen Tagen.

0,1261 g Sbst.: 0,2077 g CO_2, 0,0514 g H_2O, 0,4670 g $BaSO_4$
0,1396 g Sbst.: 0,2292 g CO_2, 0,0522 g H_2O
0,1025 g Sbst.: 0,3791 g $BaSO_4$
0,0963 g 0,1286 g Sbst. in 6,1313 g Naphtalin = 0,629°
0,879°

$C_7H_8S_3$	Ber.	C 44,6	H 4,3	S 51,1	Mol. Gew.	188,3	
	Gef.	44,9	4,5	50,9			
		44,8	4,2	50,8	„	172;	165

Zum Vergleich:
$C_7H_{10}S_3$ Ber. C 44,15 H 5,3 S 50,55

Umlagerung zum Disulfid.

0,17 g Mercaptan wurden in 1,5 ccm Pyridin gelöst, die blaurote Lösung aufgekocht, wobei die Farbe in ein helles Rotgelb umschlug und dann noch 3 Minuten zum Sieden erhitzt, während welcher die Lösung sich allmählich tieforangerot färbte. Der nach dem Abkühlen entstandene Brei roter Blättchen wurde abgesaugt und diese mit Äther gewaschen. Ausbeute 0,124 g (72%), Schmp. und Mischschmp. mit Disulfid (Schmp. 183/84°)= 183/84°. Die Mutterlauge ergab nach dem Eindunsten eine zweite Fraktion von Schmp. 179° = 0,034 g, zusammen 92%.

Dibenzyläther des Mercaptans.

0,34 g Mercaptan in 10 ccm Alkohol gelöst wurden mit einer Lösung von 0.17 g Natrium in wenig Alkohol versetzt und danach 0,76 g Benzylchlorid hinzugefügt. Nach kurzem Kochen wurde der Benzyläther mit Wasser ausgefällt, und nach dem Trocknen auf Ton aus niedrigsiedendem Ligroin umkristallisiert: derbe, glänzende, schwachgelbliche Kristalle vom Schmp. 76°, die sich in Alkohol, Äther, Benzol nur schwer, leicht in Schwefelkohlenstoff lösen.

0,1239 g Sbst.: 0,3091 g CO_2, 0,0633 g H_2O, 0,2333 g $BaSO_4$
0,0103, 0,0104 g Sbst. in 0,0767, 0,0948 g Kampfer = 14°
11,6°

$C_{21}H_{20}S_3$,	Ber.	C 68,1	H 6,0	S 26,0	M =	368.
	Gef.	68,0	5,7	25,9	M =	383,378.

Reaktionen des Dibenzyläthers.

a) Indophenin-Reaktion.

Eine kleine Probe der Substanz wurde in konz. Schwefelsäure gelöst und eine Lösung von wenig Isatin in Schwefelsäure zugefügt. Die Mischung färbt sich zunächst braun, dann olivgrün, schliesslich nach einigen Minuten blauviolett, Alle Farben sehr intensiv. Beim leichten Erwärmen oder Zugabe von einigen Tropfen Wasser trat die Farbreaktion schneller ein. Durch Zusatz von Eiswasser wurde ein dunkel blauroter Farbstoff gefällt. Aus α-Methylthiophen wurde in analoger Weise ein dunkel grüner Farbstoff erhalten.

b) Laubenheimer'sche Reaktion.

Kleine Proben der Substanz und Phenanthren-chinon wurden in Eisessig gelöst und etwas konz. Schwefelsäure hinzugefügt. Es entstand eine dunkelblaugrüne Lösung. Diese wurde mit Wasser verdünnt, wobei sie sich entfärbte und grünliche Flocken ausfallen ließ, die sich in Äther mit kräftig roter Farbe lösten.

Reaktionen des Merkaptans.

Das Merkaptan löst sich mit bräunlicher Farbe und nicht ohne Zersetzung in Schwefelsäure. Die ganz analog ausgeführten Reaktionen ergaben folgendes Bild: Bei der Indophenin—Reaktion trat keine Blau-Färbung, sondern am Ende nur eine dunkelweinrote Färbung auf.

Bei der Laubenheimer'schen Reaktion wurde nur die Bildung eines grünlichen, flockigen Farbstoffes beobachtet, der den Äther nicht anfärbte. Dieses Verhalten zeigen aber auch andere Thiophenderivate.

Quecksilber-Verbindung des Dibenzylaethers.

0,75 g Benzyläther wurden in der eben ausreichenden Menge Alkohol gelöst und mit einer Lösung von je 2,5 g Sublimat und Natriumacetat versetzt. Nach dem Stehen über Nacht hatten sich 1,5 g einer schwach gelblichen, verfilzten Kristallmasse abgeschieden, die unlöslich in Wasser war und sich bei 175° unter Schwarzfärbung zersetzte. Bei einem

zweiten Versuch wurde die Mischung zum Kochen erhitzt. Hierbei schieden sich nach einigem Kochen die gleichen Kristalle ab.

0,1471 g Sbst. 0,0776 gr. HgS

$C_{21}H_{18}S_3Hg_2Cl_2$ Ber. Hg. 47,7%
Gef. 45,5%

Oxydation des Dibenzyläthers.

1,7 g Dibenzyläther wurden in 30 ccm Eisessig heiß gelöst, nach dem Abkühlen die Masse mit 8 ccm Perhydrol versetzt. Nach 18 Tagen wurden die abgeschiedenen Kristalle abfiltriert. Ausbeute 1,6 g Fp. 173° (aus Eisessig). Zur weiteren Reinigung wurde der Stoff mit Eisessig-perhydrol 5 Min. gekocht und schmolz dann nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 176,5°.

0,1182 g Sbst.: 0,2566 g CO_2; 0,0482 g H_2O; 0,1842 g $BaSO_4$
8,3 mg Sbst in 73 mg Campher = 10,2°

$C_{21}H_{20}S_3O_4$	Ber.	C	59,4	H	4,5	S	21,6	M 432
	Gef.		59,2		4,66		21,4	446

Dimethylaether.

Der Dimethyläther des Mercaptans wurde durch Schütteln der Laugenlösung mit Dimethylsulfat oder durch Kochen der Natriumercaptid-Lösung mit Methylchlorid- oder jodid dargestellt. Nach 2—3 maligem Umkristallisieren aus Methanol unter Zusatz von Tierkohle wurde er rein erhalten. Fast weiße Blättchen, Fp. 47°.

0,1148 g Sbst.: 0,2096 g CO_2, 0,0601 g H_2O, 0,3759 g $BaSO_4$

$C_9H_{12}S_3$	Ber.	C	49,4	H	5,6	S 44,5
	Gef.		49,8		5,8	44,9

Quecksilberverbindung des Dimethylaethers.

3 g Sublimat und 2 g Natriumacetat wurden in Methanol gelöst und mit einer Lösung von 0,4 g Dimethyläther vereinigt. Nach ca 3 Min. begann sich die Quecksilberverbindung in Form feiner Blättchen abzuscheiden, deren Menge nach etwa 3 Stdn. nicht mehr zunahm. Aus Aceton Fp. 172°.

0, 1772 g, 0,1599 g Sbst.: 0,0896 g, 0,0814 g HgS.

$C_9H_{11}S_3HgCl$ Ber. Hg 44,5 Gef. 43,6 43,9

Lebenslauf.

Ich, Carl Martius wurde am 1. März 1906 in Striegau als Sohn des verst. Oberst a. D. Carl Martius und seiner Ehefrau Anna, geb. Hoffmann-Scholz geboren. Ostern 1914 trat ich in die Vorschule des dortigen Realgymnasiums ein, das ich Ostern 1925 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Ich studierte dann Chemie, zuerst ein Semester in München, darauf in Breslau, wo ich im August 1927 das erste und im November 1928 das zweite Verbandsexamen ablegte. Dann führte ich auf Anregung von Herrn Prof. F. Arndt die Untersuchungen aus, deren Ergebnisse in dieser Arbeit zusammengefaßt sind.

Herrn Prof. Arndt sage ich für Belehrung und Förderung meinen besten Dank.